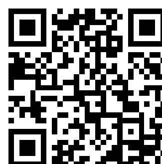
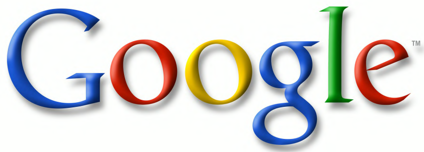




Untersuchungen

mit dem

MIKROMANOMETER.

MIT 5 TAFELN.

VON

A. ~~nd.~~ SMITS.

Utrecht. J. NIKERK, Drukker en Uitgever. 1896.

UNTERSUCHUNGEN

mit dem

MIKROMANOMETER.

Untersuchungen mit dem Mikromanometer.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

ZU

GIESSEN

BEHUFS

ERWERBUNG DES DOKTORGRADES,

VORGELEGT VON

A. SMITS,

AUS

Utrecht (Holland).

1896.

MIT 5 TAFELN.

UTRECHT,
J. NIKERK, Drukker en Uitgever,
1896.

Seinen Theuern Eltern

IN

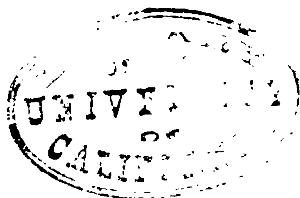
Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

VOM

Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.



VORWORT.

Indem ich in vorliegender Dissertation die Resultate meiner Untersuchungen mit dem Mikromanometer bei der Philosophischen Facultät der Universität Giessen einreiche um die Doktorwürde für Chemie zu erwerben, ist es für mich eine angenehme Pflicht auch auf diesen Blättern Ihnen, meinen Lehrern, Professoren der Philosophischen Facultät an der Utrechter Universität, für den Unterricht zu danken, den ich bei Ihnen genossen.

Ganz besonders drängt es mich Ihnen, Hoch gelehrter Herr Prof. Dibbits, dessen Schüler und Assistent zu sein mir zur Ehre gereicht, hier meinen herzlichen Dank abzustatten.

Sie haben in Ihrem Laboratorium mit grosser Freigebigkeit mir alles zur Verfügung gestellt was ich bei meinen Versuchen nötig hatte, und mir mit der grössten Bereitwilligkeit zu jeder Zeit Ihre Hilfe zu teil werden lassen. Sie haben mir in

—

jeder Hinsicht stets Ihr hochgeschätztes väterliches Wohlwollen entgegen gebracht, und mir meine Stellung und Arbeit in Ihrem Laboratorium höchst angenehm gemacht.

Und wie könnte ich Ihnen, Hochgelehrter Herr Prof. Julius, genug danken! Nachdem ich erst das Vorrecht hatte, Ihren Unterricht zu geniessen, haben Sie dann von Anfang an die Darstellung des Apparates und meine Untersuchungen mit dem grössten Interesse unterstützt, und wie oft haben Sie Ihre kostbare Zeit aufgeopfert, um mir mit Rat und That zu helfen!

Sie beide, Hochgelehrte Herrn, haben manchmal, wenn allerlei Unfälle meine Untersuchungen ergebnisslos zu machen drohten, meinen beinahe verlorenen Mut wieder angefacht und mich ermuntert weiter zu fahren.

Seien Sie überzeugt, dass ich dies alles recht wohl zu würdigen weiss und nie vergessen werde, was ich Ihnen zu verdanken habe.

Einleitung.

Untersuchungen über die Art der Auflösungen sind in unserer Zeit von der grössten Bedeutung. Man hat sich bereits früher vielfach mit Untersuchungen von Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsveränderungen beschäftigt, dagegen weniger mit Dampfspannungserniedrigungen. Untersuchungen von verdünnten Auflösungen sind stets am interessantesten.

Es ist eigentümlich, dass die Resultate, welche man durch Bestimmumg der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsveränderungen erhält, obschon sie durchaus nicht immer zu einander stimmen, bei graphischer Darstellung jedoch denselben Verlauf zeigen. Mit Ausnahme von Nicht-Electrolyten nimmt die Concentration schneller zu als die Gefrierpunktserniedrigung und die Leitfähigkeit.

Bestimmungen in Bezug auf Dampfspannungserniedrigung haben gezeigt, dass die Concentration langsamer zunimmt als die Dampfspannungserniedrigung. Das i in der Formel $i = \frac{f-f'}{f} \cdot \frac{N}{n}$ (van 't Hoff), das — wenn

die Bestimmungen über Dampfspannungserniedrigung mit den Bestimmungen über Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit völlig übereinstimmten — bei Verminderung der Concentration grösser werden müsste, nimmt bei steigender Concentration zu.

Diese Erscheinung hat man sich bisher noch nicht erklären können. Ueber diese Schwierigkeit haben manche sich mit folgender Erwägung hinübergesetzt: „Bis jetzt sind keine Bestimmungen über Dampfspannungserniedrigungen von sehr verdünnten Auflösungen wahrgenommen worden. Es ist also recht gut möglich, dass i bei sehr verdünnten Auflösungen, berechnet aus der Dampfspannungserniedrigung, wieder seinen normalen Verlauf erhält."

Die Wahrnehmungen hatten also, trotzdem sie mit grosser Genauigkeit vorgenommen wurden, nicht das Resultat, welches die Untersucher erwartet hatten.

Mittelst eines sehr empfindlichen Apparates gelang es mir auch bei mehr verdünnten Auflösungen die Dampfspannungserniedrigungen wahrzunehmen und hiermit darzulegen, dass die Bestimmungen früherer Beobachter schon den Verlauf angegeben haben, der auch bei verdünnten Auflösungen sich gleich bleibt.

KAPITEL I.

Geschichtliches.

Es ist allgemein bekannt, dass Wasser, welches einen nicht flüchtigen Stof aufgelöst enthält, einen höheren Siedepunkt hat als reines Wasser.

Schon aus den Jahren 1822—1824 stammen die Bestimmungen, welche Faraday [1]) und Griffiths [2]) machten. Später hat Legrand eine grosse Anzahl solcher Bestimmungen vorgenommen. Die Untersuchungen Wüllners [3]) über die Dampfspannung von Salzlösungen datieren von 1856. Sein Apparat bestand aus verschiedenen oben geschlossenen Glasröhren, die durch eine durchlöcherte Eisenplatte vertical gehalten wurden. Diese Röhren enthielten Quecksilber und einige c.c.m. der Salzlösung; eine der Röhren enthielt Quecksilber und reines Wasser. Der Apparat wurde in ein Bad von constanter Temperatur gestellt. Durch die Vergleichung des Höhe-

[1]) Ann. Chim. Phys. 20. 324. (1822).

[2]) Pogg. Ann. 2. 227. (1824).

[3]) Pogg. Ann. 103, 529. (1858); 105, 85. (1858); 110, 164. (1860).

standes des Quecksilbers konnte dann direct der Unterschied im Druck zwischen der Auflösung und dem reinen Wasser festgestellt werden. Das allgemeine Resultat, zu welchem Wüllner gelangte, lässt sich folgendermassen ausdrücken:

„Die Verminderung der Dampfspannung des Wassers durch aufgelöste Stoffe (die bei der Temperatur der Wahrnehmung keinen merkbaren Druck ausüben) entspricht der Menge des aufgelösten Stoffes."

Pauchon[1]) äusserte 1879 seinen Zweifel über dieses Verhältniss. Er drückte die auf *ein* Prozent berechnete Dampfspannungserniedrigung d als Function der Dampfspannung des reinen Wassers q in folgender Form aus:

$$d = a\,q + b\,q^2,$$

welche die Versuche bis 35° bestätigten. Die beiden Constanten a und b waren, wie sich ergab, abhängig von der Concentration. Es zeigte sich, dass a bei KCl, $NaCl$, KNO_3 und K_2SO_4 mit steigender Concentration zunahm, bei Na_2SO_4 abnahm.

Später veröffentlichte Tammann[2]) eine grosse Anzahl Bestimmungen über die Dampfspannung von Salz-

---

[1]) Compt. rend. 89. 752. (1879).

[2]) Mém. de l'Acad. de St. Petersbourg 35 N⁰. 9 (1887).

lösungen. Er goss die Auflösungen in den einen Schenkel einer U-förmigen Röhre, die grösstenteils mit Quecksilber gefüllt war. Nachdem die Luft, durch Kochen der Auflösung, zum grössten Teile entfernt worden war, wurde dieser Schenkel zugeschmolzen. Nachdem der andere Schenkel mit der Luftpumpe und einem Manometer verbunden war, wurde die U-förmige Röhre in einen eisernen Cylinder gestellt, durch welchen heisser Wasserdampf geleitet wurde. Durch zwei Glasscheiben, die in der Wand des Cylinders angebracht waren, konnte der verticale Abstand des Quecksilberspiegels mittelst eines Kathetometers abgelesen werden. War dies geschehen, so wurde die soeben zugeschmolzene Spitze abgebrochen und der Abstand des Quecksilberspiegels wieder abgelesen, um den Nullstand zu bestimmen. Eine zu gleicher Zeit beobachtete U-förmige Röhre, gefüllt mit reinem Wasser, gab die Dampfspannung des reinen Wassers an.

Es gelang Tammann nie alle Luft durch Kochen zu entfernen. Die Grösse der Luftblase wurde darum geschätzt und dafür eine Correction angebracht. Um den Fehler, den die Luft verursachte, auf das kleinste Mass zurückzuführen und bei Auflösungen kleiner Spannung die Bestimmungen zu ermöglichen,

wurde durch die Luftpumpe der Druck vermindert. Aus seinen Versuchen ergab sich, dass bei den meisten Salzlösungen die Dampfspannungserniedrigungen mit Steigung der Concentration stärker zunahmen als die Concentration; dagegen war bei KNO_3, $NaNO_3$, $KClO_3$ das Gegenteil der Fall. Bei andern Salzen fand er erst eine Zunahme, dann eine Abnahme.

Obschon das Quecksilbermanometer bei hoher Temperatur gute Dienste leistet, ist diess bei niedriger Temperatur nicht der Fall, weil die Abweichungen des Quecksilbermanometers wegen der kleinen Dampfspannung schon bald innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fallen. Moser [1]) hat zuerzt Bestimmungen über Dampfspannung bei niedriger Temperatur vorgenommen. Er benützte zwei U-förmige Röhren, von welchen die eine mit Wasser, die andere mit der Salzlösung gefüllt war. Die 4 Schenkel konnten mit einander in Verbindung gesetzt werden und waren mit Hähnen versehen. Nachdem die Luft ausgepumpt war, wurde der Apparat längere Zeit auf konstanter Temperatur gehalten, während ein Schenkel der U-Röhre mit der Salzlösung und

---

1) Wied. 14. 72. 1881.

ein Schenkel der U-Röhre mit Wasser untereinander verbunden, die zwei andern Schenkel gegenseitig abgeschlossen waren. Die Niveauunterschiede des Wassers und der Auflösung in beiden U-Röhren geben, wenn man das spezifische Gewicht der Auflösung in Rechnung gebracht hat, die Dampfspannungserniedrigung an. Da hier der Höhe-Unterschied des Wassers anstatt des Quecksilbers gemessen wurde, war diese Methode 13 mal genauer als die vorige.

Eine ähnliche aber praktischere Methode wandte G. J. W. Bremer[1]) an. Sein Apparat, den er Tonometer nannte, bestand aus einigen Kolben, in deren Hals heberförmige Röhren eingeschliffen waren. Diese Röhren standen alle unter einander und, mittelst einer Kautschukröhre, mit einer grossen Pipette in Verbindung, welche zum Teil mit Olivenöl gefüllt war. Er füllte nun einen der Kolben mit Wasser, den andern mit Salzlösungen und pumpte den ganzen Apparat luftleer. Nachdem die Kolben sodann auf gleiche Temperatur gebracht worden waren, konnte er durch Heben der Pipette das Oel in den Heberröhren steigen lassen. Indem er den Niveauunterschied des Oeles in diesen Röhren ablas, fand

[1]) Rec. d. Tr. Chim. des Pays-Bas, 6. 122. (1887).

er also den mittelst Oel gemessenen Unterschied der Dampfspannung.

Da das spez. Gewicht des Oeles = 0,9276 × (1 — 0,000708 *t*) war, so haben diese Ablesungen eine 15 mal grössere Genauigkeit als bei einem Quecksilbermanometer.

Bremer hat mit diesem Tonometer Dampfspannungserniedrigungen bestimmt bei Temperaturen zwischen 13° und 68°. Ich lasse hier die Resultate einiger Bestimmungen folgen, die mit $Ca\ Cl_2$–Auflösungen vorgenommen wurden.

Temperatur.	8,087 gr. $Ca\ Cl_2$ auf 100 gr. H_2O.	17,448 gr. $Ca\ Cl_2$ auf 100 gr. H_2O.	24,272 gr. $Ca\ Cl_2$ auf 100 gr. H_2O.
	Druck in m.m. Hg.	Druck in m.m. Hg.	Druck in m.m. Hg.
20°,90	0,486	1,382	2,168
26°,66	0,810	2,089	3,234
31°,87	1,076	3,084	4,697
37°,15	1,479	4,102	6,388
42°,34	2,155	5,660	8,705

	Auf 1 gr. $Ca\ Cl_2$ berechnet.			Auf 1 gr. $Ca\ Cl_2 + 6\ H_2O$ berechnet.		
Temperatur.	8,087 gr. auf 100 gr. H_2O	17,448 gr. auf 100 gr. H_2O.	24,272 gr. auf 100 gr. H_2O.	16,924 gr. auf 105 gr. H_2O.	41,464 gr. auf 100 gr. H_2O.	62,694 gr. auf 100 gr. H_2O.
	Druck in m.m. Hg.					
20°,90	0,0601	0,0792	0,0893	0,0281	0,0333	0,0346
26°,66	0,1002	0,1197	0,1332	0,0468	0,0504	0,0516
31°,87	0,1331	0,1747	0,1935	0,0621	0,0735	0,0749
37°,15	0,1829	0,2351	0,2632	0,0854	0,0989	0,1019
42°,34	0,2665	0,3244	0,3586	0,1244	0,1365	0,1388

Letztere Tabelle zeigt deutlich, dass die Dampfspannungserniedriging schneller zunimmt als die Concentration.

Eine von den bisher beschriebenen Methoden völlig abweichende wandte Robert von Helmholtz [1]) an. Dieselbe gründet sich darauf, dass man in einem abgeschlossenen, teilweise mit Wasser gefüllten Raume mit Hülfe eines Druckregulators einen am Wassermanometer ablesbaren Ueberdruck so herstellt, dass, bei Aufhebung dieses Ueberdruckes durch Verbindung des Raumes mit der Aussenluft, sich gerade Spuren eines Nebels zeigen. Der Raum besteht aus einem mit Glasplatten abgeschlossenen Cylinder, welcher durch ein Wasserbad auf constanter Temparatur gehalten wird. Der Eintritt der Nebelbildung wird durch ein schief einfallendes Lichtbündel beobachtet. Die zur Nebelbildung erforderte Spannung ist um so grösser, je geringer die relative Feuchtigkeit ist; am kleinsten wird sie, wenn die Luft mit Wasserdampf gesättigt is.

Aus den so abgelesenen Spannungen berechnete von Helmholtz die Spannung des vorhandenen Wasserdampfes bei der genannten Temperatur Durch

---

[1]) Wied. Ann. 27. 568. (1886).

Anwendung derselben Methode auf Lösungen von Schwefelsäure und Kochsalz erhielt er Resultate, welche in Bezug auf Schwefelsäure mit denen von Regnault übereinstimmten; die für Kochsalz gefundenen wichen von Wüllners Angaben ab.

Demselben Zweck dient eine von Ostwald aufgestellte und von Walker[1]) angewendete Methode, welche darin besteht, dass man einen Luftstrom von constanter Stärke 24 Stunden lang durch 3 Liebigsche Kugelapparate und durch eine mit Bimstein und Schwefelsäure gefüllte U-Röhre leitet. Die beiden ersten Kugelapparate enthalten die zu untersuchende Lösung, der dritte reines Wasser.

Während die Luft durch die beiden ersten Apparate streicht, nimmt sie eine dem Dampfdruck der Lösung entsprechende Wassermenge auf. In dem dritten Apparat nimmt die Luft noch soviel Wasserdampf auf, wie zu ihrer Sättigung nötig ist. Schliesslich wird in der U-röhre sämtlicherWasserdampf wieder abgegeben.

Bestimmt man, nachdem die Luft 24 Stunden durchgeleitet ist, den Gewichtsverlust des Wasserapparates und die Gewichtszunahme des U-Rohres, so findet man daraus direct die relative Dampf-

---

[1]) Zeitsch. f. phys. Chem. 2. 602. (1888).

spannungserniedrigung der Lösung. Auf diese Weise fand er auch, dass bei NaCl die concentriertere Lösungen eine relativ grössere Dampfspannungserniedrigung zeigen als die verdünnteren.

Dieterici[1]) hat auch auf calorimetrischem Wege die Dampfspannungsniedrigung von Lösungen bestimmt. Er mass mittelst eines Eiscalorimeters die Wärmemenge, welche Wasser von 0° zugeführt werden musste, um einen Raum, in welchem zuvor die Spannung von 0° herrschte, mit Wasserdampf von 0° zu sättigen. Mit diesen Methoden bekam er für verschiedene Stoffe verschiedene Resultate. Die Dampfspannungserniedrigung war bei KCl, KBr und KJ-Lösungen proportional der Concentration, bei $NaNO_3$ nahm sie schneller ab als die Concentration, und bei NaCl, und noch mehr bei LiCl, nahm sie schneller zu als die Concentration.

Alle bisher angeführten Methoden sind leider nicht sehr genau. Erst 1893 veröffentlichte Dieterici[2]) eine Reihe von Dampfspannungsbestimmungen, welche mit viel grösserer Genauigkeit ausgeführt waren.

Noch ehe ich diese kannte, beschäftigte ich mich

---

1) Wied. Ann. 42. 513.

2) Wied. Ann. 50. 47.

schon lange mit der Herstellung eines empfindlichen Manometers, welches geeignet wäre die Dampfspannungen sehr verdünnter Lösungen mit bisher noch unerreichter Genauigkeit bestimmen zu können.

Als ich die Abhandlung von Dieterici las, bemerkte ich, dass sein Apparat eine viel geringere Empfindlichkeit besass als mein Manometer. Während er mit seinem Apparat nur bis zu 0.6 Gr. Mol. per 1000 gr. Wasser gehen konnte, d. h. nur bis so weit, wo gerade die Zahlen am interessantesten werden, konnte ich noch genaue Zahlen bei einer Concentration von 0.016 gr. mol. erzielen.

Lösungen von 3 Gr. Mol. per 1000 gr. Wasser waren für mein Apparat zu concentriert.

Bevor ich mein Manometer beschreibe, will ich in Hauptsache mitteilen, wie Dieterici seine Versuche anstellte. Sein Apparat besteht wesentlich aus einem sehr empfindlichen Anaeroidebarometer.

Die Bewegung der gewellten Blechfläche wird durch einen feinen Glasdraht auf einen sich leicht ohne Reibung drehenden Spiegel übertragen, und dessen Drehung mit Fernrohr und Scala in bekannter Weise abgelesen.

Dieser Barometer steht in einem Glascylinder. Man kann durch geeignete Vorkehrungen sowohl

Barometer als Cylinder luftleer machen, beide Räume durch angebrachte Kugeln, gefüllt mit P_2O_5, nach Belieben trocknen, oder auch jeden derselben mit den zu untersuchenden Lösungen oder mit reinem Wasser in Verbindung setzen.

Um eine grössere Genauigkeit zu erreichen, brachte er abwechselnd Innen- und Aussenraum in Verbindung mit Wasser oder Lösung und nahm die Durchschnittszahl von beider Ablesungen.

Der Apparat wurde in der Weise graduiert, dass man in den Innenraum Wasserdampf von 0° einführte, den Aussenraum vollkommen trocknete, und dann umgekehrt verfuhr. Dieser so erzielte Gesamtausschlag betrug 340 Scalenteile. Nimmt man nun die Dampfspannung des Wassers von 0° = 4,620 m.m. Quecksilber, so ergiebt sich, dass 2 × 4,620 m.m. Quecksilber = 340 Scalenteile sind, oder ein Teil = 0,0272 m.m. Quecksilber.

Da nun Dieterici (Seite 58 l. c.) dafür 0,0136 angiebt, wahrscheinlich aus Versehen, so beträgt die Genauigkeit seiner Zahlen nur die Hälfte der von ihm angenommenen.

Um die erreichte Genauigkeit zn kontrollieren berechnete Dieterici $\frac{p_s}{p_w}$ und $\frac{p_w - p_s}{p_w}$, wobei p_s die

Dampfspannung der Lösung, p_w die des Wassers bezeichnet. Die Summe beider muss dann = 1 sein. Die von ihm erhaltene Summe war 1 ± 0,002; der Fehler betrug also 0,002 p_w, oder circa 0,01 m.m. Quecksilber.

Für Kaliumhydroxyd-Lösungen fand er die in folgender Tabelle zusammengestellte Zahlen:

Con-centration.	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	p_s in m.m. Hg.	$\frac{p_w - p_s}{\text{Conc.}}$
0,995	—	0,02832	4,489	0,132
1,939	—	0,0571	4,356	0,136
3,232	—	0,0922	4,196	0,131
4,846	0,8429	0,1557	3,898	0,148
7,214	0,7521	0,2495	3,470	0,159
11,940	0,5614	0,4386	2,593	0,169
19,140	0,3352	0,6655	1,547	0,161
31,230	0,1374	0,8614	0,638	0,127

Die Zahlen in der letzten Spalte habe ich berechnet. Daraus folgt deutlich, dass die Dampfspannungserniedrigung schneller als die Concentration zunimmt, welches Resultat mit früheren Angaben vollkommen übereinstimmt. Bemerkenswerth ist dabei, dass die beiden letzten Zahlen einen Gegensatz zu den vorhergehenden bilden.

KAPITEL II.

Beschreibung des Manometers.

Das von Kretz [1]) aufgestellte Princip zur Darstellung eines empfindlichen Manometers beruht auf Folgendem:

Bringt man in eine U-förmige Röhre, deren beide Schenkel oben erweitert sind, eine Flüssigkeit, so wird, wenn dass Verhältniss der Querschnitte m beträgt, jede Verschiebung der Flüssigkeit in dem weiteren Schenkel eine m-fache in dem engeren Schenkel zur Folge haben.

Um nun diese m-fach vergrösserte Verschiebung wahrnehmen zu können empfiehlt es sich zwei nicht mischbare Flüssigkeiten zu benützen, welche so in die Röhren eingeführt werden, dass der untere Teil der engeren Röhre mit der einen, der obere Teil derselben und die weiteren Schenkel mit der anderen gefüllt sind. Die Schwierigkeit, welche nun zu überwinden war, bestand hauptsächlich darin, zwei geeignete Flüssigkeiten zu finden. Da das Mano-

1) Jamin, Cours de phys. Ed. III. T. 4. 218.

meter im Vacuum benützt werden sollte, wurde als eine der beiden Flüssigkeiten Wasser gewählt, da dieses durch Oel seiner geringen Dampfspannung wegen leicht abzuschliessen war. Die andere Flüssigkeit muss folgenden Bedingungen entsprechen:

1. ihr spez. Gewicht darf nur sehr wenig grösser sein als das des Wassers;

2. sie muss mit Wasser einen deutlichen kugelförmigen Meniscus bilden;

3. sie darf zur Erreichung einer grösseren Genauigkeit die Glaswand nicht benetzen, sondern muss in einem Wasserkanal fliessen.

Als eine sehr brauchbare Flüssigkeit erwies sich mir nach vielen vergeblichen Versuchen Anilin, das sich bei 12° in 31 Teilen Wasser löst und bei 20° ein spez. Gewicht von 1.022 besitzt.

Füllt man ein Manometer von Natronglas von der oben beschriebenen Form mit Wasser und Anilin in bekannter Weise, so geht anfänglich alles gut. Nach kurzer Zeit jedoch zeigt das Anilin Neigung, an der Glaswand hängen zu bleiben. Durch Auskochen jedoch lässt sich diese Unzuträglichkeit jedesmal sicher beseitigen.

Dass die Röhren, welche man benützt, erst durch Auskochen mit starker Kalilauge und Königswasser

zu reinigen sind, braucht kaum erwähnt zu werden.

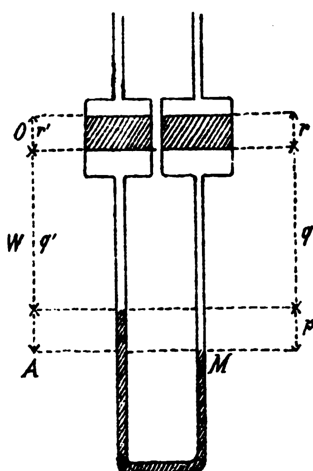
Als ich später mit einem Manometer von Jenaglas auf dieselbe Weise verfuhr, gelang es mir nicht durch Auskochen zu erreichen, dass das Anilin in einem kleinen Kanale floss. Die Ursache dieser Erscheinung lässt sich daraus erklären, dass beim Kochen des Wassers in dem Manometer von Natronglas ein wenig Glas aufgelöst worden war, was bei dem Manometer von Jenaglas nicht der Fall war.

Wasser, das einige Zeit mit Natronglas gekocht wird, zeigt eine alcalische Reaction. Darum versuchte ich statt reines Wasser sehr verdünnte NaOH und Na_2CO_3-Lösungen und fand, dass 2 c.c.m. einer Normallösung in einem halben Liter reines Wassers genügte, um die vorhin erwähnte Art und Weise des Fliessens zu erreichen

Da diese kleinen Mengen hinreichten, das zum Abschliessen benützte Olivenöl zu verseifen, und das Manometer infolgedessen unbrauchbar zu machen, so wurde zunächst Machinenöl versucht; aber hierdurch entstand wieder eine andere Schwierigkeit. Es ergab sich, dass dieses Machinenöl für meinen Zweck eine zu grosse Dampfspannung besass.

Dies Alles veranlasste mich eine Glaslösung zu

versuchen, welche im vorliegenden Falle durch Kochen feingestampfter Reagiercylinder mit Wasser hergestellt wurde und von welcher ich einige c.c.m. dem Manometerwasser zufügte.



In nebenstehender Zeichnung bedeutet *A* Anilin, *W* Wasser, und *O* Olivenöl, welche in dieser Reihenfolge übereinander stehen.

Wenn s_a, s_w, s_o das resp. spezifische Gewicht derselben bezeichnen, so ergiebt sich folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$r' s_o + q' s_w + p s_a = r s_o + (q + p) s_w \quad (1)$$

r', q', p, r, q aus der Zeichnung zu entnehmen.

Lässt man nun auf die Oeloberfläche im rechten weiteren Schenkel einen Druck von x m.m. Wasser von der Dichtigkeit 1 wirken, infolgedessen der verticale Abstand der Oeloberfläche sich um z m.m. verändert, so ist die Gleichgewichtsbedingung.

$$r' s_o + \left(q' + \frac{1}{2} z - \frac{1}{2} mz\right) s_w + (p + mz) s_a = r' s_o +$$

$$+ \left(q + p - \frac{1}{2} z + \frac{1}{2} mz\right) s_w + x \qquad (2)$$

Subtrahieren wir (1) von (2), so entsteht:

$$\left(\frac{1}{2} z - \frac{1}{2} mz\right) s_w + mz\, s_a = \left(- \frac{1}{2} z + \frac{1}{2} mz\right) s_w + x \qquad (3)$$

oder $$z\, s_w - mz\, s_w + mz\, s_a = x$$

oder $$x = mz\, s_a - mz \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w$$

oder $$x = mz \left(s_a - \frac{m-1}{m} s_w\right) \qquad (4)$$

Wenn wir mz, die Aenderung im verticalen Abstand der Anilinoberflächen, ρ nennen, so ist

$$x = \rho \left(s_a - \frac{m-1}{m} s_w\right) \qquad (5)$$

Das Glied in der Klammer ist der Empfindlichkeitsfactor, den wir Φ nennen wollen.

Setzen wir in (5) $m = \infty$, so wird:

$$x = \rho\, (s_a - s_w)$$

Für Anilin nun ist bei 20° $s_a = 1.022$
für Wasser bei 20° $s_w = 0.998$

$$s_a - s_w = 0.024$$

und $\rho = 41.66\ x$.

Die maximale Empfindlichkeit bei $m = \infty$ würde also 41.66 mal so gross sein als bei Anwendung eines Wassermanometers.

Bei dem von mir gebrauchten Manometer war m nur circa 163 und, wie sich später zeigte, die Empfindlichkeit bei 14° circa 30.

KAPITEL III.

Bestimmungen der Empfindlichkeit.

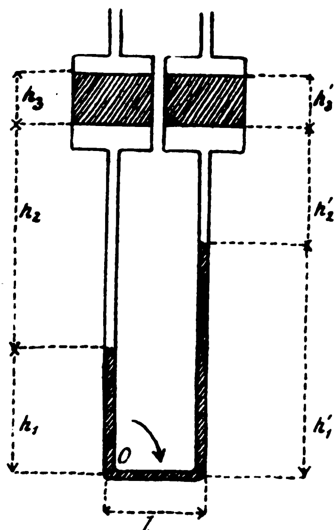
Die Bestimmung der Empfindlichkeit geschah auf folgende Weisen:

I. Durch Schiefstellung.

Sobald man diese Schiefstellung anwendet, zeigt sich eine Verschiebung des Anilinmeniscus Kennt man den Neigungswinkel und die verticale Entfernung der beiden Anilinmeniscus, so ergiebt sich hieraus die Empfindlichkeit in folgender Weise:

Wenn für den vertikalen Stand des Manometers die Gleichung gilt (die Bezeichnungen sind aus beigehender Figur zu entnehmen):

$$h_3 s_o + h_2 s_w + h_1 s_a = h'_3 s_o + h'_2 s_w + h'_1 s_a \qquad (1)$$



und wir nun das Manometer um den Punkt O eine kleine Drehung in der Richtung des Pfeiles von der Grösse x machen lassen, so ergiebt sich folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$h_3 \cos\alpha\, s_o + (h_3 - \delta r + m\delta r) \cos\alpha\, s_w +$$

$$(h_, - m\delta r) \cos\alpha\, s_a =$$

$$h'_1 + m\delta r - l\operatorname{tg}\alpha \} s_a \cos\alpha + (h'_2 + \delta r - m\delta r) \cos\alpha\, s_w +$$

$$h'_3 \cos\alpha\, s_o. \qquad (2)$$

δr ist die Verschiebung der Oeloberfläche längs der Glaswand, l ist die Entfernung der Manometerschenkel.

Dividiren wir 2 durch cos α, so ergiebt sich:

$$h_3 s_o + (h_2 - \delta r + m\delta r) s_w + (h_1 - m\delta r) s_a = (h'_, + m\delta r - l\operatorname{tg}\alpha) +$$

$$(h'_2 + \delta r - m\delta r) s_w + h'_3 s_o \qquad (3)$$

und ziehen wir hiervon (1) ab, so entsteht:

$$-\delta r\, s_w + m\delta r\, s_w - m\delta r\, s_a = m\delta r\, s_a - l\operatorname{tg}\alpha\, s_a + \delta r\, s_w - m\delta r\, s_a \qquad (4)$$

$$\text{oder } 2\, m\delta r\, s_w - 2\, m\delta r\, s_a = -\, l\operatorname{tg}\alpha\, s_a + 2\, \delta r\, s_w \qquad (5)$$

$$\text{oder } -2\, m\delta r \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w + 2\, m\delta r\, s_a = l\operatorname{tg}\alpha\, s_a = l\, \frac{\sin\alpha}{\cos\alpha}\, s_a \qquad (6)$$

$$\text{oder } 2\, m\delta r \cos\alpha \left\{ s_a - \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w \right\} = l \sin\alpha\, s_a \qquad (7)$$

Hierin ist nun 2 $m\delta r$ cos α die vertikale Verschiebung des Anilinmeniscus. Setzen wir diese $= 2\, h_,$ und l sin α (die vertikale Senkung eines der Schenkel) $= k$, so bekommen wir:

$$2\,h\,\left\{s_a - \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w\right\} = k\,s_a \tag{8}$$

oder $2\,h = k\,\dfrac{s_a}{s_a - \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w}$

$$2\,h - k = k\,\frac{\left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w}{s_a - \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w} = \rho \tag{9}$$

ρ = die Aenderung im vertikalen Abstand der Anilinoberflächen.

Also $\rho\left(s_a - \dfrac{m-1}{m}\,s_w\right) = k\,\dfrac{m-1}{m}\,s_w$ (10)

Oder $s_a - \dfrac{m-1}{m}\,s_w = \dfrac{k}{\rho}\,\dfrac{m-1}{m}\,s_w$

Aus (8) folgt dann:

$$s_a - \frac{m-1}{m}\,s_w = \frac{k}{2\,h}\,s_a \tag{11}$$

und da $2\,h = k + \rho$,

$$s_a - \frac{m-1}{m}\,s_w = \frac{k}{\rho + k}\,s_a \tag{12}$$

Es ergiebt also auch hier der Empfindlichkeitsfactor:

$$s_a - \frac{m-1}{m}\,s_w.$$

An dem Stativ, auf welchem das Manometer befəstigt war, hatte ich einen kleinen Spiegel angebracht. Mittelst einer Stellschraube war ich im Stande, das Manometer beliebig einen kleinen Winkel sich neigen zu lassen. Durch den kleinen Spiegel wurde das Bild einer in m.m. eingeteilten Skala in ein Fernrohr geworfen, das in einiger Entfernung davon aufgestellt war. Indem ich nun die Entfernung des Spiegels bis zu dem Objectiv des Fernrohres mass und das Fernrohr nach jeder Neigung ablas, konnte ich natürlich leicht den Winkel der Neigung berechnen.

So fand ich z. B. bei 13°,65:

$$k = l \sin \alpha = 0{,}7449$$

$$\rho = 22{,}46 \quad \text{daraus} \quad \rho + k = 23{,}205.$$

Wenn nun s_a bei 13°,65 = 1,027 ist, so ergiebt sich als Empfindlichkeitsfactor den wert 0,032967.

II. Durch Hinzufügung einer abgewogenen Menge Oel in einen der weiten Schenkel und Beobachtung der dadurch entstandenen Verschiebung der Anilinmeniscus.

Beträgt die Oelmenge p gr. und ist der Durchmesser des weiten Schenkels $= 2\ r$, so ist der aus-

geübte Druck per c.m² um $\frac{p}{\pi r^2}$ grösser geworden. Ist die Verschiebung $= w$, so finden wir für den Empfindlichkeitsfactor:

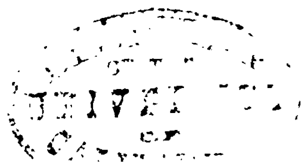
$$\varphi = \frac{w}{\frac{p}{\pi r^2}} = \frac{k}{\rho + k} s_a$$

Auf diese Weise wurde bei 14° $\varphi = 0,03273$ gefunden, was mit dem Resultate der ersten Methode sehr gut stimmt.

Die Bestimmung der Schenkeldurchmesser geschah durch genaue Calibrierung, teilweise mit Quecksilber, teilweise mit Wasser.

Das hier zuletzt erhaltene Resultat wird im Folgenden gebraucht werden, weil s_a und s_w bei I vielleicht nicht ganz genau sind, da sie sich nicht auf reine Flüssigkeiten sondern auf Lösungen beziehen, welche mit einander gesättigt sind.

Da sich zeigte, dass das Manometer sehr stark unter dem Einfluss von Temperaturveränderungen stand, so stellte ich es in einen gläsernes Becken, durch welches Wasser aus der städtischen Wasserleitung floss. Das Manometer zeigte jetzt nur Temperaturschwankungen von ± 0.1° im Laufe von 24 Stunden.

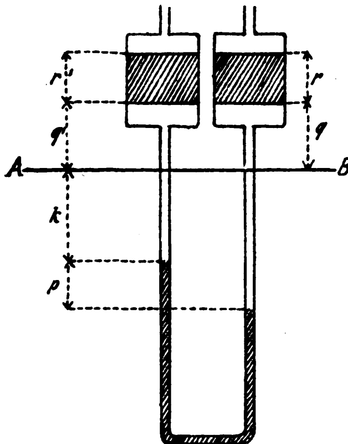


Aus praktischen Gründen wurde der obere Teil, d. h. die weiten Schenkel, nicht in das Wasserbad gestellt. Welchen Einfluss diess etwa habe, untersuchte ich in folgender Weise:

Steht das ganze Manometer in Wasser von der Temperatur t'^{o}, so ist nach Seite 19 (5):

$$x = \rho' \left(s'_a - \frac{m-1}{m} s'_w \right) \qquad (1)$$

wobei s'_a das spez: Gewicht von Anilin bei t'^{o} und
s'_w das " " " Wasser " t'^{o} sei.



Steht dagegen nur der untere Teil bis an A B in Wasser von t'^{o}, der obere hingegen in Luft von t^{o} und ist das spez. Gewicht des Wassers bei $t^{o} = s_w$, das des Oels bei $t^{o} = s_o$, so folgt:

$$r's_o + q's_w + ks'_w + ps'_a = rs_o + qs_w + (k+p)\, s'_w \qquad (2)$$

Nimmt der Druck im rechten Schenkel um x m.m. Wasser von der Dichtigkeit 1 zu, und verändert sich infolge dessen der vertikale Abstand der Oeloberflächen um z m.m., so ergibt sich als Gleichgewichtsbedingung:

$$r's_o + \left(q' + \frac{1}{2} z\right) s_w + \left(k - \frac{1}{2} mz\right) s'_w + (p + mz) s'_a$$

$$= rs_o + \left(q - \frac{1}{2} z\right) s_w + \left(k + p + \frac{1}{2} mz\right) s'_w + x \quad (3)$$

Subtrahiren wir (2) von (3) so entsteht

$$\frac{1}{2} z\, s_w - \frac{1}{2} mz\, s'_w + mz\, s'_a = - \frac{1}{2} z\, s_w + \frac{1}{2} mz\, s'_w \qquad (4)$$

oder $$z\, s_w - mz\, s'_w + mz\, s'_a = x$$

vernachlässigen wir $z\,(s_w - s'_w)$, eine Grösse zweiter Ordnung, so entsteht

$$x = z\, s'_w - mz\, s'_w + mz\, s'_a$$

oder $$x = mz\, s'_a - mz \left(1 - \frac{1}{m}\right) s'_w$$

oder $$x = mz \left(s'_a - \frac{m-1}{m} s'_w\right)$$

also $$x = \rho' \left(s'_a - \frac{m-1}{m} s'_w\right) \qquad (5)$$

Wenn ich dies nun in Worten ausdrücke, so heisst das:

Die nur teilweise constante Abkühlung ist ohne Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates.

Um den Temperaturcoefficienten festzustellen, wurde erstens der Empfindlichkeitsfactor nach Methode I (durch Neigung) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; zweitens wurde der Verticale Abstand der Anilinkuppen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, nachdem zuvor das Manometer so gestellt war, dass die Anilinkuppen in Ruhezustande möglichst weit von einander entfernt waren, da der Temperatureinfluss dann am deutlichsten hervortrat.

Es erübrigt mir noch dieses zu beweisen.

Nach Seite 27 (3) ist

$$r' s_o + \left(q' + \frac{1}{2} z\right) s_w + \left(k - \frac{1}{2} mz\right) s'_w + (p + mz) s'_a =$$

$$r s_o + \left(q - \frac{1}{2} z\right) s_w + \left(k + p + \frac{1}{2} mz\right) s'_w + x$$

Steigt resp. fällt nun die Oeloberfläche durch Temperaturveränderung um $\frac{1}{2} y$, bei gleichem Druck, dann wird:

$$r' s_o + \left(q' + \frac{1}{2} z + \frac{1}{2} y\right) s_w + \left(k - \frac{1}{2} mz - \frac{1}{2} m y\right) s''_w +$$

$$(p + mz + m y) s''_a =$$

$$r s_o + \left(q - \frac{1}{2} z - \frac{1}{2} y\right) s_w + \left(k + p + \frac{1}{2} mz + \frac{1}{2} my\right) s''_w + x$$

Zieht man nun (1) von (2) ab, so entsteht:

$$\frac{1}{2}\, y\, s_w + \left(k - \frac{1}{2}\, mz\right)(s''_w - s'_w) - \frac{1}{2}\, my\, s''_w +$$

$$p + mz)(s''_a - s'_a) + my s''_a = -\frac{1}{2}\, y\, s_w +$$

$$\left(k + p + \frac{1}{2}\, mz\right)(s''_w - s'_w) + \frac{1}{2}\, my\, s''_w$$

oder $y\, s_w - my\, s''_w + my\, s''_a$

$$= (p + mz)\,[(s'_a - s''_a) - (s'_w - s''_w)]$$

oder $$my = \frac{(p + mz)\left[(s'_a - s''_a) - (s'_w - s''_w)\right]}{s''_a - s''_w + \frac{1}{m}\, s_w} \qquad (3)$$

my ist nun die durch Temperaturveränderung hervorgebrachte Verschiebung bei einer Druckdifferenz von x m.m. Ist nun aber eine solche nicht vorhanden, d. h. $z = 0$, so geht obiger Ausdruck über in:

$$my_o = \frac{p\left[(s'_a - s''_a) - (s'_w - s''_w)\right]}{s''_a - s''_w + \frac{1}{m}\, s_w} \qquad (4)$$

Also ist der Factor, womit $(p + mz)$ in (3) multiplicirt werden muss, derselbe wie der von p in (4), womit die Richtigkeit der Annahme bewiesen ist.

KAPITEL IV.

Beschreibung des von mir „Mikromanometer" genannten Apparates.

In der schematischen Zeichnung Fig. I. (Tafel I.) bezeichnet *A* das manometer. *B* und *B'* sind zwei Kolben zur Aufnahme der Lösung und des Wassers. Diese Kolben sind durch Schliffen und längeren Röhren je mit einem der weiten Schenkel des Manometers verbunden, welche Verbindung durch Hähne unterbrochen werden kann. *C*, *C'* und *D* sind 3 Kolben und in gleicher Weise mit dem manometer verbunden. *C'* enthält conc. Schwefelsäure und ist mit einem Quecksilbermanometer zur Kontrolle des im Apparat herrschenden Druckes versehen. *C* und *D* enthälten Phosphorpentoxyd. Alle drei dienen dazu den Apparat je nach Bedürfniss zu trocknen, die Schwefelsäure speciell zur Aufnahme etwa vorhandenen Anilindampfes. Durch *L* kann der Apparat luftleer gemacht werden.

In Wirklichkeit werden die in obiger Zeichnung

mit 3—7 bezeichneten Hähne durch Quecksilberverschlüsse ersetzt, sodass man in der Lage ist, die Trockenapparate willkürlich mit dem Inneren des Apparates in Verbindung zu setzen und zur Reinigung oder Erneurerung bequem abzunehmen. Die Form der Trockenapparate giebt Fig. VII. Es wird dabei Röhre *a* über eine engere Röhre von der Länge eines Barometers geschoben und sinkt in ein diese umgebendes weiteres Rohr, welches Quecksilber enthält.

In gleicher Weise wurde die Verbindung des Manometers selbst mit den übrigen Teilen des Apparates erzielt, wie sich aus Fig. II. ergiebt.

Die Röhren x und x' werden über die engeren Röhren y und y' (in Fig. III) geschoben und sinken in die mit Quecksilber gefüllten Gefässe g und g'.

Die Kolben B und B' (Fig. I) bekamen die in Fig. IV*a* angegebene Form, können durch Schliffe mit der in Fig. IV dargestellten Röhre U verbunden und schliesslich mit Hülfe derselben durch Ueberschieben über die engen Röhren q und q' in Fig. III mit dem Apparat in Verbindung gesetzt werden.

U sinkt dabei wieder in ein noch weiteres Quecksilbergefäss. Die Verbindung zwischen U und dem Apparate kann durch Einführung von Quecksilber

durch die Röhren T und T' bei S und S' abgeschlossen werden.

Um den Zutritt der Luft zu verhindern, sind die Röhren T und T' unten mit Kugeln mit Tubus (Luftfallen) versehen, welche in Fig. V dargestellt sind.

Diese Figur giebt die Seitenansicht des Apparates mit Weglassung des Manometers.

Die Bezeichnung der Stücke TT', SS' und KK' ist dieselbe wie in Fig. III. In dieser biegen sich bei K und K' die Röhren nach hinten, werden zu barometerlangen U-Röhren R, welche bei Z und Z' (in Fig. V und VI) durch Quecksilber von den weitern Apparatenteilen abgeschlossen werden können. Diese Verschlüsse treten an Stelle der Hähne 3 und 4 (in der Fig. I) und dienen dazu die Verbindung zwischen den beiden Manometerschenkeln aufzuheben. An die U-Röhren R und R' sind, ehe sie sich in P (Fig. VI) vereinigen, andere U-röhren angescholzen, die ebenfalls mit Quecksilberverschluss bei C und C' versehen sind. Dieselben dienen zur Aufnahme der Kolben mit H_2SO_4 und P_2O_5. C und C' vertreten die Hähne 5 und 6. Nach der Vereinigung bei P (Fig. VI) kommt wieder eine U-Röhre mit Quecksilberverschluss bei D, welcher Hahn 7 ersetzt und zur Aufnahme

eines Kolben mit P_2O_5 dient. Die Röhre *L* führt zur Luftpumpe. Auf dieser ist schliesslich noch ein mit Hahn und Quecksilberverschluss versehenes U-Rohr angebracht, um einen bequemen Luftzutritt zum Inneren des Apparates zu ermöglichen. Die Luftpumpe war ebenfalls mit Quecksilberverschlüssen versehen.

Ich hebe noch hervor, dass die Trockenapparate *C*, *C'* und *D*, in Fig. VII dargestellt, je einen gut schliessenden Hahn haben (Fig. VII) um bei Neufülling die Luft bequem einlassen zu können.

Dieser Apparat wurde nach meinen Angaben auf vorzügliche Weise von Herrn F. Müller (Dr. H. Geissler Nachf.) in Bonn angefertigt.

Der so beschriebene Apparat wurde auf einem soliden hölzernen Stativ befestigt und dieses, vom Fussboden isoliert, auf Eisenschienen fest aufgestellt. Alle Glasteile wurden sehr sorgfältig gereinigt und danach mit reinem Quecksilber gefüllt. Die Füllung des Manometers geschah in folgender Weise:

Man brachte in das Manometer die nötige Menge kochendes destilliertes Wasser, einige c.c.m. der oben erwähnten Glaslösung und kochte dies, unter steten Pumpen mit der Luftpumpe um die etwa noch vorhandene Luft zu entfernen. Den dabei entweichen-

den Wasserdampf liess ich durch ungelöschten Kalk absorbieren, um das Eindringen von Wasser in die Luftpumpe zu vermeiden. Nach Abkühlung des Wassers wurde mit Hülfe eines langen Trichters das nötige Anilin eingeführt und einige Zeit gut geschüttelt, um das Wasser mit Anilin zu sättigen.

Für den Fall, dass das Anilin sich doch vielleicht noch am Glase festsetzen möchte, kann man dies durch Hinzufügung einiger c.c.m.Glaslösung verhindern.

Die Menge des Anilins wurde so bemessen, dass das Niveau in beiden Schenkeln gleich hoch, ungefähr in der Mitte der engen Schenkel lag.

Nachdem sich dann das Anilin im unteren Teile des Manometers angesammelt hatte, wurde Oel (Erdnussöl aus der Delftschen Oelfabrik) auf das Wasser gegossen und zwar circa 7 c.m. hoch. Das Oel war vorher einige Stunden im Vacuum im Wasserbade auf 100° erwärmt. Die Röhren e und e', welche zur Füllung gedient hatten, wurden sofort zugeschmolzen. Das so hergestellte Manometer, verbunden mit dem übrigen Apparat, zeigte alle Eigenschaften, welche zur Erreichung der erwünschten Genauigkeit erforderlich waren. Es ist nämlich eine Notwendigkeit, dass — wenn der Apparat luftleer ist, die Kolben B und B' (Fig. I) mit Wasser resp.

mit Lösung gefüllt, in Eis gestellt sind, während die Hähne 3 und 4 geschlossen, 1 und 2 schon zuvor geöffnet waren — die Abkühlung einer der Röhren *n* und *n'* (mittelst Eis) keinen Einfluss auf den Stand des Manometers hat. In diesem Falle ist der Stand des Manometers unabhängig von der Grösse der abgekühlten Oberfläche.

Als durch ein Unglück das so hergestellte Manometer zerstört, und eine Neufüllung mit *Olivenöl* versucht wurde, weil ich die Dampfspannung desselben für noch niedriger hielt als die des Erdnussöles, erwies sich gerade das Gegenteil davon. Das Manometer war nunmehr gegen Abkühlung der Röhre *n* sehr empfindlich geworden. Dass dies die Schuld des Olivenöls war, ergiebt sich aus folgendem Versuche.

Ich schüttete in einen Kolben, der durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre mit einem zweiten Kolben verbunden war, Olivenöl, evacuierte das Ganze, brachte das Oel in ein Wasserbad, den leeren Kolben in Eis, und liess alles so 4 Stunden stehen. Bei reinem Olivenöl zeigte sich deutlich ein Destillat, während bei Erdnussöl keine Spur davon zu sehen war.

Das durch Olivenöldämpfe verunreinigte Quecksilber, sowie der ganze Apparat, musste einer gründ-

lichen Reinigung unterzogen werden. Das Quecksilber wurde zuerst mit Aether geschüttelt, dann mit einer Lösung von NaOH gekocht, getrocknet, filtriert und auf 300° erwärmt. Ich benützte wieder Erdnussöl, das sich vorher vollkommen brauchbar erwiesen hatte. Der so gefüllte Apparat wurde nun mit den angeschlossenen Trockenapparaten ausgepumpt. Zuerst entweicht noch etwas Luft, welche sich beim Schütteln des Wassers darin aufgelöst hatte, doch nach einiger Zeit hört diess auf. Dadurch schreitet die Verdünnung nur langsam fort, sodass die Trocknung circa 8 Tage in Anspruch nahm. Nach dieser Zeit gelang es, da nun alle Feuchtigkeit entfernt worden war, leicht eine Verdünnung bis ½ m.m. Quecksilber zu erzielen. Eine weitere Verdünnung erwies sich als überflüssig, da doch beim Anbringen der Kolben B und B' immer wieder kleine Luftmengen eingeführt wurden. Eine geringere Verdünnung würde das Trocknen durch P_2O_5 sehr erschwert haben.

KAPITEL V.

Ausführung der Versuche.

Zum bessern Verständniss des Folgenden erlaube ich mir den Leser wieder auf Fig. I zu verweisen, auf welche ich mich selbst beziehen werde. Der Apparat wird durch *L* vollkommen evacuiert, nachdem die Hähne 1 und 2 geschlossen, 3 und 7 geöffnet worden waren.

Das Manometer befindet sich in einem Wasserbad mit plangeschliffenen Glasscheiben, um eine Ablesung durch ein Kathetometer zu ermöglichen. Zu demselben Zwecke (d. h. um das Ablesen zu erleichtern) wurde hinter dem Wasserbad eine Glühlampe angebracht.

Die Temperatur des Wasserbades wurde durch ein in Zehntel-Grade geteiltes Thermometer gemessen. Nachdem man die Kolben *B* und *B'*, mit Wasser resp. mit Lösung gefüllt, mittelst der Schliffe mit dem Apparate in Verbindung gesetzt hat, evacuiert man sie durch die mit den Hähnen 8 und 9 versehenen Röhrchen.

Dann werden die Hähne 8 und 9 geschlossen, die Kolben in schmelzendes Eis gestellt und, nachdem sie dessen Temperatur angenommen, die Hähne 5,

6 und 7 geschlossen, 1 und 2 geöffnet, und zwar möglichst gleichzeitig. Nach einigen Minuten schliesst man 1 und 2 und trocknet nun den Apparat durch Oeffnung der Hähne 5, 6 und 7.

Jetzt liest man den Manometerstand ab. Schliesst man 3 und 4, öffnet danach möglichst gleichzeitig 1 und 2, so zeigt das Manometer einen Ausschlag, welcher nach kürzerer oder längerer Zeit constant wird und abgelesen werden kann, je nachdem er langsamer oder schneller erfolgte.

Die Steigung des Anilinmeniscus erfolgt nach der Seite, an welcher sich die Lösung befindet. Die Ablesung geschah gewöhnlich nach 30 Minuten; der Ausschlag erwies sich dann constant.

Um mich von der Richtigkeit der so erhaltenen Resultate zu überzeugen machte ich nun den Versuch in umgekehrter Weise. Bei dem soeben beschriebenen Versuch stellte sich das Gleichgewicht durch Verdampfung her (Verdampfungsversuch), im Folgenden werden wir sehen, dass man dasselbe auch durch Condensation (Condensationsversuch) erreichen kann.

Zu dem Zwecke schliesst man, nachdem die Ablesungen für den Verdampfungsversuch beendet sind, die Hähne 5, 6 und 7, und öffnet 3 und 4. Das Manometer geht nun wieder in den Anfangsstand

zurück. Ist dieser constant und abgelesen, so schliesst man 3 und 4 und überlässt nun den Apparat einige Zeit sich selbst. Der Ausschlag, welcher infolge der Condensation über der Lösung statt fand, erfolgt sehr langsam und die Ablesung kann erfolgen, sobald ein Zustand der Ruhe eingetreten ist.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate stimmten bei gleichen Lösungen vollkommen überein.

Ich möchte hier noch hinzufügen dass es zur Vermeidung von Fehlern geraten ist, sowohl die zu verwendenden Lösungen als auch das Wasser vollkommen luftfrei zu machen. Dieterici liess zu diesem Zweck die Auflösungen während der Nacht im Vacuum stehen. Obschon ich die Lösung auf gleiche Weise behandelte, bemerkte ich, dass dieselbe, nachdem sie mit dem Manometer in Verbindung gebracht war, durch Schütteln doch noch Luftbläschen aufsteigen liess. Der Ausschlag, scheinbar fest, veränderte sich dadurch noch ein wenig. Aus diesem Grunde wurde die Lösung beim Auspumpen kräftig geschüttelt, wobei sich ergab, dass der einmal eingetretene Ausschlag sich durch weiteres Schütteln nicht mehr veränderte.

Dann erst wurden die Lösungen zu den definitiven Versuchen verwendet.

KAPITEL VI.

Beobachtungen.

Meine ersten Versuche machte ich mit NaCl-Lösungen. Das zu diesem Zwecke benützte Chlornatrium wurde aus dem reinen doppeltkohlensauren Natron hergestellt. Dieses wurde so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf Chlor reagierte, dann in reiner Salzsäure gelöst, und das entstandene Chlornatrium wiederholt umkristallisirt. Es erwies sich vollkommen kalifrei. Es wurde im Platintiegel geschmolzen, dann auf eine Porzellanplatte gegossen, und stellte so eine farblose durchsichtige Masse dar.

Das zur Darstellung der Lösungen verwendete Wasser war in Glasapparaten zweimal destillirt worden. Die ersten und letzten Destillationsanteile wurden nicht verwendet. Es wurde in gut gereinigten Kolben von Jenaglas aufbewahrt.

Die Lösungen selbst wurden aus einer Lösung hergestellt, welche auf 499,863 gr. Wasser 53,565 gr. NaCl enthielten.

Von dieser wurden je nach Bedarf bestimmte Mengen abgewogen und die erwünschte Verdünnung durch Hinzuwägen der nötigen Wassermenge erzielt.

Beim Uebergang von einer Concentration zur anderen liess man den Kolben austropfen und spülte ihn dann fünfmal mit der zu verwendenen Lösung um.

Die mit dem Kathetometer abgelesenen Ausschläge wurden mit Hülfe der oben bestimmten Temperaturcoefficienten durch Umrechnung auf 14° vergleichbar gemacht.

Jeder Versuch wurde sechsmal wiederholt in kürzeren oder längeren (einige Tage) Zwischenräumen.

Sowohl nach der Verdampfungs- als nach der Condensationsmethode konnten Abweichungen niemals constatiert werden.

Natriumchlorid.

Die Untersuchungen der NaCl-Lösungen erfolgten in der Weise, dass der Kolben zuerst mit der concentrirtesten gefüllt, dann die weniger concentrirte Lösung eingeführt wurde, u. s. w.

Auf diese Weise wurden 6 Lösungen bereitet. Dann wurde der Kolben in umgekehrter Weise mit mehr concentrierter Lösung gefüllt u. s. w., bis endlich

die Anfangsconcentration beinahe wieder erreicht war. Auf diese Weise bereitete ich noch 5 Lösungen.

In folgenden Tabellen sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt:

Versuchs-nummer.	Concentration ausgedruckt in Gr. Mol. auf 1000 gr. H_2O.	Ausschlag.	Corrigirter Ausschlag bei 14°.	$p_w - p_s$ in mm. Hg.	$i = \frac{f-f}{f}\ \frac{N}{n}$
1	1,8317	106,00 bei 11°,80	112,01	0,26976	1,766
2	0,8914	50,42 " 11°,90	52,92	0,12745	1,718
3	0,35586	19,92 " 11°,90	20,88	0,05029	1,699
4	0,1768	9,82 " 11°,90	10,28	0,02476	1,683
5	0,08813	4,88 " 12°,20	5,08	0,012235	1,668
6	0,03638	1,95 " 11°,90	2,04	0,00491	1,626

Versuchs-nummer.	Concentration.	Ausschlag.	Corrigirter Ausschlag bei 14°.	$p_w - p_s$ in mm. Hg.	$i = \frac{f-f}{f}\ \frac{N}{n}$
11	1,8227	105,80 bei 11°,80	111,09	0,26755	1,764
10	0,8854	50,00 " 11°,80	52,53	0,12651	1,717
9	0,03546	1,88 " 11°,80	1,97	0,00474	1,611
8	0,02842	1,36 " 11°,70	1,43	0,00344	1,45
7	0,01995	0,92 " 11°,60	0,97	0,00234	1,40

Versuchsnummer.	Concentration.	*i*.
1	1,8317	1,766
11	1,8227	1,764
2	0,8914	1,718
10	0,8854	1,717
3	0,35586	1,699
4	0,1768	1,683
5	0,08813	1,668
6	0,03638	1,626
9	0,03546	1,611
8	0,02842	1,45
7	0,01995	1,40

Aus der letzten Tabelle geht deutlich hervor, dass i mit steigender Concentration zunimmt.

Die Differenzen im Ausschlag blieben stets unter 0,05 m.m. Da nun 1 m.m. des beobachteten Ausschlages bei 14° C = 0,03273 m.m. Wasserdruck ist, oder 0,0024084 m.m. Quecksilber, so kann man noch sicher 0,0001 m.m. Quecksilber ablesen.

Mit Hülfe der bisher erhaltenen Resultate sind wir nun leicht in der Lage, die Grösse des wahrscheinlichen Fehlers in i zu finden.

Setzt man in der Formel (van 't Hoff)

$$i = \frac{f-f'}{f}\frac{N}{n} \qquad f-f' = F \tag{1}$$

und differentiiert, so entsteht

$$i = \frac{F}{f}\frac{N}{n} \tag{2}$$

$$di = \frac{dF}{f}\frac{N}{n} \tag{3}$$

(3) geteilt durch (2) giebt

$$\frac{di}{i} = \frac{dF}{F} \tag{4}$$

$d\,F$, der mögliche Fehler, kann also aus (4) berechnet werden. Wie oben ist $dF = 0{,}05$.

Beim ersten Versuch (1,8317 Gr. Mol. auf 1000 gr. H_2O)

$$\text{ist } F = 112{,}01 \text{ also } \frac{dF}{F} = \frac{0{,}05}{112{,}01} \text{ oder } \pm \frac{1}{2000}.$$

Da nun i im obigen Falle $= 1{,}766$, so ist $di = 0{,}0009$.

Hier ist also die 4. Decimale von i unsicher.

Bei verdünnten Auflösungen ist der Fehler grösser. Z. B. ergiebt sich bei Versuch 3 in gleicher Weise:

$$F = 20{,}88$$

$$\frac{dF}{F} = \frac{0{,}05}{20{,}88} \text{ oder } \pm \frac{1}{400}.$$

Da nun $i = 1{,}699$, so ist $di = 0{,}004$.

Bei der am meisten verdünnten Lösung (Versuch 7) ist

$$F = 9{,}97 \text{ und } \frac{dF}{F} = \frac{0{,}05}{0{,}97} \text{ oder } \pm \frac{1}{20}.$$

$$i = 1{,}401 \text{ also } di = 0{,}07.$$

Es ergiebt sich also aus Tabelle 3, dass die Dampfspannungsverminderung schneller zunimmt, als die Concentration. Dies widerspricht den Beobachtungen von Arrhenius[1], der sowohl bei Gefrier-

1) Ztschr. f. phys. Chem. 2,491, (1888).

punktsbestimmungen, als auch bei solchen der Leitfähigkeit, beim Kochsalz eine Zunahme von *i* bei Verdünnung constatierte.

Folgende Tabelle enthält die von Arrhenius gefundenen Resultate:

Concentration.	*i* aus der Gefrpts Ern. berechnet.	*i* aus der Leitfähigheit berechnet.
0,539	1,85	1,74
0,324	1,86	1,79
0,194	1,87	1,82
0,117	1,93	1,84
0,0467	2,00	1,88

Dieselben sind weder absolut noch relativ mit den von mir gefundenen vergleichbar.

Kaliumhydroxyd.

Ferner wurden Kaliumhydroxydlösungen untersucht. Die ursprüngliche Lösung wurde durch Auflösen von reinem Kalium in doppelt destillirtes Wasser hergestellt. Der Gehalt derselben wurde durch Titration mit normaler Oxalsäure festgestellt. Die verdünnten Lösungen wurden wie beim Kochsalz hergestellt und die Ablesungen in gleicher Weise wie dort nach beiden Methoden ausgeführt.

Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Zahlen und die daraus berechneten Werte von i.

Concentration.	Ausschlag.	Corrigirter Ausschlag bei 14°.	$p_w - p_s$ in mm. Hg.	i.
2,6422	194,16 bei 13°,20	197,73	0,46104	2,167
1,0356	64,28 " 14°,90	65,89	0,15869	1,842
0,7504	44,90 " 12°,55	46,38	0,11170	1,789
0,51344	30,40 " 12°,90	31,16	0,07504	1,757
0,33464	19,24 " 12°,55	16,69	0,04742	1,699
0,16625	9,34 " 12°,60	9,64	0,02322	1,678
0,09905	5,54 " 12°,40	5,75	0,01385	1,665
0,05564	3,06 " 12°,40	3,17	0,00763	1,649
0,03035	1,64 " 12°,50	1,70	0,00409	1,62
0,01278	0,64 " 13°,20	0,65	0,00157	1,50

Im Anschluss hieran teile ich einige von Dieterici für KOH gefundene Zahlen mit und füge in der letzten Spalte das daraus berechnete i hinzu.

Concentration.	$p_w - p_s$ in mm. Hg.	i.
0,995	0,131	1,547
1,939	0,264	1,637
3,232	0,424	1,577
4,846	0,722	1,792

Leider sind nur wenige seiner Beobachtungen mit den meinigen vergleichbar und in den wenigen scheint bei Dieterici irgend ein Fehler zu stecken, da die Werte von i steigen und fallen. Im Allge-

meinen aber fand auch Dieterici, dass die Werte von i mit steigender Concentration zunehmen.

Rohrzucker.

Zum Schluss arbeitete ich mit Rohrzuckerlösungen, um auch einen Nicht-Electrolyten der gleichen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Anfangslösung wurde aus reinem kristallisierten Zucker hergestellt und die weiteren durch Verdünnung gewonnen. Dieselbe wurde in Kolben von Jenaglas aufbewahrt.

Die Beobachtungen erfolgten, wie früher mitgeteilt wurde. Die Resultate derselben sind in folgenden Tabellen zusammengestellt, nebst den daraus berechneten Werten von i.

Concentration.	Ausschlag.	Corrigirter Ausschlag bei 14°.	$p_w - p_s$ in mm. Hg.	i.
1,8821	72,50 bei 14°,00	72,50	0,17461	1,115
0,7791	26,92 „ 14°,00	26,92	0,06483	1,001
0,2834	9,88 „ 14°,30	9,83	0,02367	1,004
0,17286	6,04 „ 14°,40	5,98	0,01440	1,001
0,08482	2,98 „ 14°,75	2,93	0,00706	0,999
0,04629	1,64 „ 14°,70	1,61	0,00388	1,00
0,02138	0,75 „ 14°,75	0,74	0,00178	0,99

Auch hier füge ich die durch verschiedene Beobachter mit Hülfe der Gefrierpunktserniedrigung gefundenen Werte hinzu:

I.

von Arrhenius. [1])

Concentration.	*i.*
0,0445	1,08
0,0947	1,11
0,1650	1,08
0,3160	1,12
0,4940	1,19
0,8090	1,34
1,0100	1,43

II.

von H. C. Jones. [2])

Concentration.	*i.*
0,009298	1,212
0,01160	1,204
0,02923	1,200
0,05144	1,166
0,07277	1,098
0,09325	1,054
0,1169	1,026
0,1356	1,037
0,1536	1,039
0,1708	1,049
0,1874	1,057
0,2033	1,058
0,5846	1,229
1,1692	1,540

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 2. 495.
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 12. 642.

III.

von W. Nernst und R. Abegg. [1])

Concentration.	*i*.
0,0178	1,01
0,03534	0,97
0,0688	0,97
0,1305	1,01

IV.

von H. C. Jones. [2])

Concentration.	*i*.
0,01136	1,181
0,0227	1,118
0,0455	1,075
0,0682	1,043
0,0909	1,021

Während die aus meinen Beobachtungen berechneten Werte von *i* nur im ersten Versuch um wenig von 1 abweichen, im übrigen aber sehr constant sind, zeigen die Resultate von Arrhenius Tab. I eine

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 15. 689.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 18. 289.

langsame Zunahme mit steigender Concentration, die von Jones Tab. II erst eine Abnahme und dann eine Zunahme. Nernst und Abegg Tab. III finden ziemlich constante Werte; während später Jones Tab. IV, bei Wiederholung der Versuche, eine Abnahme der Werte *i* mit steigender Concentration, wie er sie schon früher bei diesen Concentrationen gefunden hatte, aufrecht erhalten zu müssen glaubte.

Zur Verdeutlichung habe ich die erhaltenen Resultate auch graphisch dargestellt. (Tafel II, III, IV).

Die ausgezogenen Linien geben die Dampfspannungserniedrigungen, die punktierten die daraus berechneten Werte von *i*. Die Abscissen geben die Concentration und zwar 100 m.m. = 1 Normal. Die Ordinate geben direct die abgelesenen Ausschläge.

Die Werte von *i*, welche darin bei gleichen Concentrationen eingetragen wurden, sind so ausgedrukt, das 100 m.m. = 1 gestellt sind.

Die Dampfspannungscurven sind beinahe gerade Linien. Eine schwach convexe Krümmung nach der X-Axe ist aber doch noch wahrnehmbar.

Die Curven für die Werte von *i* sind bei den untersuchten Electrolyten für grössere Concentrationen beinahe gerade Linien, bei grösserer Verdünnung hingegen zeigt sich eine deutliche Krümmung und eine Neigung sich asymptotisch der Y-Axe zu näheren.

Bei Zucker ist für *i* ein schwaches Ansteigen der Curve bei Concentrationszunahme zu bemerken.

Steigt die Temperatur auf 15°, so ist der Nullstand nicht mehr constant. Diese Erscheinung kann man aus der Abnahme der Differenz zwischen dem spez. Gewichte von Anilin und Wasser bei steigender Temperatur erklären.

Erfährt das Manometer einen Ausschlag, so wird der Wasserkanal an der Seite, wo das Anilin steigt, über die ganze Länge, welche die Anilinkolonne gestiegen ist, dicker. Bei Temperaturen unter 15° ist der Unterschied zwischen dem spez. Gewicht des Anilins und Wassers noch so gross, dass das Anilin das überflüssige Wasser schon bald verdrängt hat und zur Ruhe gekommen ist. Ueber 15° geschieht diess bei steigender Temperatur stets langsamer.

Während die Erreichung einer Ruhelage bei 12—15° eine halbe Stunde dauert, über 15° erreicht man selbst nach 24 Stunden keine solche mehr.

Da ich bei meinen Versuchen auf den Gebrauch der Wasserleitung angewiesen war, und diese leider wegen der höheren Aussentemperatur bald wärmer als 15° wurde, so musste ich vorläufig die Fortsetzung der Versuche aufgeben. Ich behalte mir aber vor im Herbst dieselben wieder aufzunehmen und werde dann an geeigneter Stelle darüber weiter berichten.

KAPITEL VII.

Osmotische Arbeit.

Um die aus Gefrierprunkts- und Dampfspannungserniedrigung erhaltenen Resultate zu vergleichen, berechnete Dieterici aus beiden die osmotische Arbeit. Er benutzte dazu einerseits die Formel (nach van 't Hoff):

$$\pi_o = R\ T.\ \ln \frac{p_w}{p_e}. \text{ —} \qquad (1)$$

worin $R = 18 \times 4{,}7095$ Kg. Cm.

Anderseits entwickelte er einen Kreisprocess und kam dabei zu folgendem Ausdruck:

$$\pi_0 = I \left\{ (s_o + v_o) \frac{T_o - T_1}{T_1} - \frac{1}{2} (c_w - c_e)\ T_o \left(\frac{T_o - T_1}{T^1} \right)^2 + \frac{1}{3} (c_w - c_e)\ T_o \left(\frac{T_o - T_1}{T_1} \right)^3 \right\} \qquad (2)$$

Hierin bedeutet I = Mechanisches Aequivalent der Wärmeeinheit.

s_o = Schmelzungswärme des Lösungsmittels bei T_o.

v_o = Verdünnungswärme.

T_o = Gefrierpunkt des Lösungsmittels.

T_1 = Gefrierpunkt der Lösung.

$c_w - c_e$ = Unterschied der spez. Wärme im flüssigen und im festen Zustande.

$I = 43.25$ K.G. Cm.

$s_o = 79.87 \times 18 = 1437$ cal.

$c_w - c_e = 0.475 \times 18 = 8.55$ cal.

Zur Berechnung von v_o dient die Formel:

$$v_o = \left(\frac{\vartheta\, l_o}{\vartheta\, n}\right) n^2 \cdot \frac{Ms}{1000}\,.$$

Und zwar ist hierin

Ms = Mol gew. des Salzes (Kochsalz).

l_o = die Lösungswärme, für Na Cl $= 34.06 - 7.469\, n + 0.550\, n^2$, wenn man hierin unter n die Anzahl Gr. Mol. per 1000 Gr. Wasser versteht.

Dieterici fand auf diesem Wege die in folgender Tabelle gegebenen Resulate:

Concentration.	$T_0 - T_1$	T_1	π_0 Kg/Cm²	p_s mm. Hg	$R\ T_0 \ln. \frac{p_w}{p_s}$ Kg/Cm²
0,5 n.	1,755 (R) 1,696 (C)	271,245 271,3	400,5 387,1	4,540	400,3 ± 25
n.	3,510 (R) 3,393 (C)	269,5 269,6	804,5 778,5	4,460	815,9 ± 25
2 n.	7,020 (R) 7,20 (C)	266,0 265,8	1630,0 1672,0	4,300	1656 ± 25
3 n.	11,04 (R) 11,50 (C)	262,0 261,5	2600 2708	4,125	2625 ± 25
4 n.	16,35 (C)	256,65	3905	3,930	3741 ± 25
5 n.	21,45 (C)	251,55	5150	3,722	5001 ± 25

R = Rudorff. C = Coppet.

Die Werte van p_s sind seinen calorimetrischen Versuchen entlehnt, mit Ausnahme des ersten (4.540), welcher durch Extrapolation gefunden wurde.

Die gute Uebereinstimmung der aus verschiedenen Resultaten berechneten osmotischen Arbeit springt deutlich in die Augen.

In gleicher Weise berechnete ich aus den Tabellen von Loomis [1]), Pickering [2]) und Rüdorff [3]) durch Interpolation die Gefrierpunktserniedrigungen für NaCl bei

1) Wied. An. 51, 500.
2) Berl. Ber. 25, 1315, (1892).
3) Pogg. Ann. 114, 71—77, (1861).

den von mir benützten Concentrationen. Aus diesen Zahlen, so wie aus den von mir gefundenen Werten der Dampfspannungserniedrigungen, berechnete ich die osmotische Arbeit. Die folgende Tabelle zeigt die so gefundenen Zahlen.

Concentration.	$T_0 - T_1$	T_1	π_0 Kg./Cm²	p_s mm. Hg.	$R\ T_0 \ln. \frac{p_w}{p_s}$ Kg./Cm²
0,01995	0,0719	272,9281	16,370	0,00234	11,721
0,02842	0,10135	272,8987	23,564	0,00344	17,231
0,03638	0,1298	272,8702	29,553	0,00491	24,594
0,08813	0.3073	272,6927	69,975	0,012235	61,287
0,17680	0,6114	272,3886	139,270	0,02476	124,02
0,35586	1,2188	271,7812	277,870	0,05029	251,910
0,8914	3,1288	269,8712	716,500	0,12745	638,41
1,832	6,444	266,556	1493,600	0,26976	1351,20

Hier ist von einer Uebereinstimmung, wie sie Dieterici gefunden hat, nichts zu bemerken. Von einem constanten Fehler kann bei der Empfindlichkeit meines Manometers keine Rede sein. Um dieses zu zeigen, schien es mir nicht uninteressant zu sehen, welchen Wert der Empfindlichkeitscoefficient Φ hätte annehmen müssen, falls ich bei meinem letzten Versuch, nämlich bei der Concentration 1.832 Mol. per 1000 Gr. Wasser, eine osmotische Arbeit, berechnet aus der Dampfspannungserniedri-

gung, wie aus der Gefrerpunktserniedrigung, erhalten hätte.

Der beobachtete Ausschlag beträgt für diese Concentration 112,00 m.m.

$$\pi_o = RT_o \frac{p_w - p_s}{p_w} .$$

$$p_w - p_s = \frac{\pi_o \, p_w}{RT_o}$$

Φ = Empfindlichkeitscoefficient.

Da nun $p_w - p_s = 112 \times \Phi$ m.m. H_2O in dem Mikromanometer ist, so ist

$$p_w - p_s = 112 \times \Phi = \frac{\pi_o \, p_w}{RT_o}$$

Setzen wir nun hier

$$\pi_o = 1493,6 \qquad p_w = 4,62 \times 13.59$$

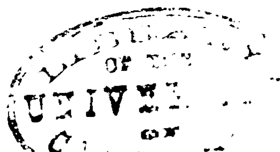
$$R = 4,7095 \times 18, \qquad T = 266,556.$$

so entsteht

$$112 \, \Phi = \frac{1493.6 \times 4.62 \times 13.59}{4.7095 \times 18 \times 266.556};$$

also

$$\Phi = 0.03705$$



Dieser Wert weicht von dem durch wiederholte, genaue Beobachtungen immer constant als 0,03273 gefundenen viel zu viel ab.

Eine Uebereinstimmung der osmotischen Arbeit im Sinne Dieterici's scheint mir vorläufig ausgeschlossen.

In wie weit die aus calorimetrischen Versuchen abgeleiteten Dampfspannungserniedrigungen mit denen nach der später von Dieterici angegebenen Methode durch directe Messung übereinstimmen würden, lässt sich aus Mangel an solchen Resultaten für NaCl vorläufig nicht entscheiden. In der Hauptsache also, namlich darin, dass die Dampfspannungserniedrigung schneller wächst, als die Concentration zunimmt, stimmen meine Resultate mit denen von Dieterici überein, ganz im Gegensatz zu dem was man erwartet haben sollte. Die Anzahl der Untersuchungen ist noch viel zu gering, um schon heute an einer Erklärung dieser Thatsache zu denken, wohl aber gewinnen die Bestimmungen der Dampfspannungserniedrigungen dadurch an Bedeutung.

KAPITEL VIII.

Schluss.

Zum Schluss wünsche ich die Aufmerksamkeit noch darauf zu lenken, dass es von allergrösster Wichtigkeit ist dafür Sorge zu tragen, dass die Luft aus Wasser und Lösung völlig entfernt werde. Schon Tammann hat damit Schwierigkeiten gehabt. Es musste die Grösse einer zurück gebliebenen Luftblase schätzen. Die Grösse des Fehlers, welchen er dabei beging, ist natürlich immer unsicher. Es ist, dünkt mir, möglich, dass hiermit die Unregelmässigkeit seiner Zahlen zusammenhängt.

Auch bei einigen der von Bremer mitgeteilten Zahlen für Dampfspannungserniedrigungen, speciell beim $CaCl_2$, finden sich einige Unregelmässigkeiten, wahrscheinlich auch verursacht durch kleine Mengen Luft.

Die uns interessirenden Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Dampfspannungserniedrigung berechnet auf 1 Gr. $Ca\ Cl_2 + 100$ Gr. $H_2\ O$.

T.	7,0419 Gr. Ca. Cl_2. auf 100 Gr. H_2 O.	11,8198 Gr. Ca. Cl_2 auf 100 Gr. H_2 O.	17,525 Gr. Ca. Cl_2. auf 100 Gr. H_2 O.
14°,93	0,0285	0,0465	0,0428
20°,49	0,0626	0,0773	0,0725
25°,98	0,0913	0,1119	0,1093
30°,30	0,1220	0,1442	0,1453
34°,48	0,1727	0,1759	0,1998

Trotzdem die Concentration van 11,8198 auf 17,525 steigt, fällt die Dampfspannungserniedrigung bei 14°.93 von 0.0465 auf 0,0428;

bei 20°,49 von 0,0773 auf 0,0725;

„ 25°,98 „ 0,1119 „ 0,1093.

Bei höheren Temperaturen zeigt sich wieder ein normaler Verlauf. Es is möglich dass die Anomalien ihren Ursprung in den kleinen Luftmengen finden, welche während der Erwärmung entwichen sind. Bei niedrigen Temperaturen übt eine geringe Luftmenge natürlich einen merkbaren Einfluss aus, während sie bei höheren, infolge der grösseren Dampfspannung der Lösung, unmerkbar wird.

Schon Seite 14, wo ich die Tabellen von Dieterici für KOH anführte, habe ich auf einige Unregel-

mässigkeiten in i hingewiesen. In wie weit diese auf kleine Luftmengen in der Lösung zurückzuführen sind, lässt sich nicht entscheiden. Immerhin aber bleibt der grosse absolute Unterschied für i in seinen und meinen Angaben bestehen. Eine solche Differenz wird möglich wenn man annimmt, dass sich in die Bestimmung der Constante von Dieterici's Apparat ein kleiner Fehler eingeschlichen hat. Derselbe liesse sich auf folgende Weise erklären.

Wäre der Apparat von Dieterici nicht vollkommen luftleer gewesen, so würde die Absorbierung des Wasserdampfes durch P_2O_5 nicht vollkommen gelungen sein. Nimmt man an, dass die Spannung des übriggebliebenen Wasserdampfes $= x$ ist, so misst Dieterici in diesem Talle $s_w - x$ statt der Dampfspannung des Wassers s_w, ferner $s_z - x$ statt der Dampfspannung der Lösung s_z. Die Differenz ist dann $s_w - s_z$. Der Wasserdampf hat in diesem Falle keinen einfluss auf die Bestimmung der Dampfspannungserniedrigung. Bei Bestimmung der Constante hingegen wurde in diesem Falle statt der Wasserdampfspannung s_w der kleinere Druck $s_w - x$ abgelesen.

Durch diesen letzten Versuch bestimmte Dieterici die Empfindlichkeit seines Apparates Ist also meine Vermutung richtig, so erhellt, dass die Zahlen von

Dieterici [1]) in dem Verhältniss $\frac{s_w - x}{s_w}$ zu klein sind.

Ich sehe mich zu einer solchen Annahme gezwungen, da die Bestimmung der Constante meines Apparates von der absoluten Grösse der Dampfspannung reinen Wassers vollkommen unabhängig ist, und weder absolute Trocknung noch der absolute luftleere Zustand des Apparates Bedingung zur Erreichung vollkommener Genauigkeit ist.

Die im Vorliegenden mitgeteilten Resultate sind gerade, weil sie nicht in Uebereinstimmung mit den heutigen Theorien sind, doppelt interessant und erfordern zur Autklärung noch eine grössere Anzahl ähnlicher Untersuchungen, wie solche über die Gefrierpunktserniedrigungen schon in grösserer Anzahl vorliegen.

---

[1]) Auch hat Dieterici nicht angegeben, ob Temperaturveränderungen den Ausschlag seiner Aneroide nicht beeinflussten, was möglich war, weil die Elasticität der Wellenoberfläche und der Uhrfeder von der Temperatur abhängig sind.

Lebenslauf.

Ich, Andreas Smits, bin geboren am 14 Juni 1870 zu Woerden (Holland) als Sohn des Bürgermeisters W. F. Smits und bin Niederländisch reformirter Confession. Nachdem ich die Realschule besucht hatte folgte ich in 1890 den Vorlesungen von Prof. Dibbits und bezog am 19 Sept. 1891 die Universität Utrecht, und widmete mich naturwissenschaftlichen Studien. — Nachdem ich 20—24 December 1892 das Examen bestanden hatte zur Bekommung der „Acte voor Middelbaar onderwijs" (Unterricht an Realschülen) für Chemie, Physik und Cosmographie, folgte am 24 April 1894 meine Anstellung als Assistent für Chemie an der Universität Utrecht, welche Stellung ich noch bekleide.

Während meiner Studienzeit habe ich den Vorlesungen gefolgt von:

Prof. Dibbits, Prof. Mulder, Prof. Julius, Prof. Kaptein, Prof. Grinwis, Prof. Oudemans, Prof. Wichmann.

A. SMITS.

ERRATA.

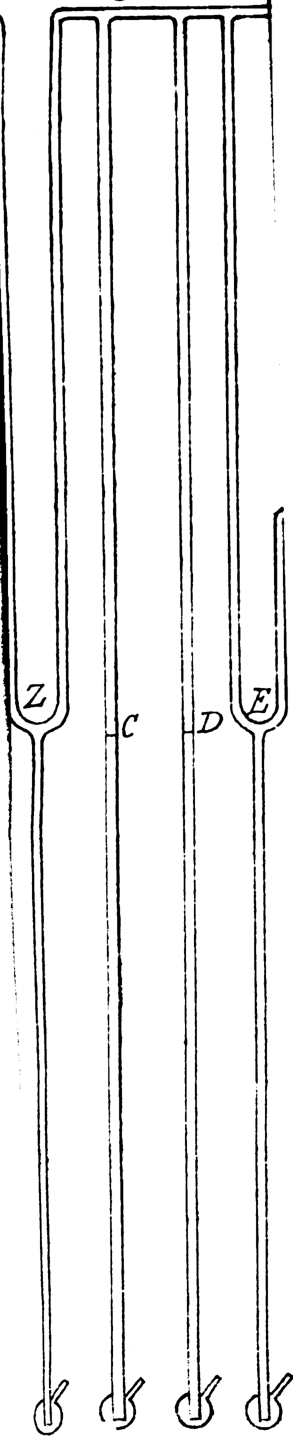
Seite	42	unter „Ausschlag"	106,62	bei	11°,80	statt	106,00	bei	11°,80
„	42	„ „	50,42	„	11°,85	„	50,42	„	11°,90
„	42	„ „	9,82	„	11°,94	„	9,82	„	11°,90
„	46	„ „	64,28	„	12°,92	„	64,28	„	14°,90
„	46	„ „	19,24	„	12°,95	„	19,24	„	12°,55
„	47	„ „	26,94	„	14°,00	„	26,92	„	14°,00
„	47	„ „	9,88	„	14°,24	„	9,88	„	14°,30

Der Temperaturcoefficient Seite 28 besprochen = 2,3 % pro Grad Temperatursveränderung. —

Seite 56 in der Tabelle	1453	statt	1493,6
„ „ „ „ „	709,7	„	716,5
„ „ „ „ „	277,5	„	277,87

Seite 57 $\pi_o = 1453$ statt. $\pi_o = 1493,1$. —

„ „ $\Phi = 0,03605$ statt. $\Phi = 0,03705$. —



2,0

1,5

U. C. BERKELEY LIBRARIES
C052269420